

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008176310

WPI Acc No: 1990-063311/199009

XRAM Acc No: C90-027662

**Water-based ink - contains at least one anthraquinone-type dye and quat.ammonium or phosphonium salt**

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2016171	A	19900119	JP 88165855	A	19880705	199009 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88165855 A 19880705

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2016171	A		7		

Abstract (Basic): JP 2016171 A

A water-based ink contains at least one water-soluble dye of formula (I) and a quat. ammonium or phosphonium salt of formula (II) as the counter ion X to the dye; where R1 = alkyl, phenyl, hydroxy or alkoxy; R2 = H or alkyl; R3 = sulpho, alkyl, opt. substd. aryloxy, alkoxy, hydroxyalkyl or halogen; R4 = alkyl, alkoxy or halogen; l = 0 or 1; m = 0-3; M=N or P; and each of R5-6 = 1-4C alkyl, hydroxyalkyl or halogenated alkyl.

USE/ADVANTAGE - Provides magenta-red water inks with jetting direction stability without clogging for recorders, pen plotters and writing utensils, esp. for ink jet recording, capable of giving recorded images of high definition and water and light resistance.

0/0

Title Terms: WATER; BASED; INK; CONTAIN; ONE; ANTHRAQUINONE; TYPE; DYE; QUATERNARY; AMMONIUM; PHOSPHONIUM; SALT

Derwent Class: E23; G02

International Patent Class (Additional): C09B-005/14; C09D-011/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-G03A; E10-A22B; E25-E01; G02-A04A

Plasdoc Codes (KS): 0210 0231 0947 2702

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 062 064 087 666 688

Chemical Fragment Codes (M3):

\*02\* B415 B720 B744 B814 B831 H401 H402 H403 H404 H481 H482 H483 H484  
H600 H607 H608 H609 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 M210 M211  
M212 M213 M214 M231 M232 M233 M250 M280 M281 M282 M283 M311 M312  
M313 M314 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M342 M361 M391 M392  
M393 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M650 M782 M903 M904 Q332 R023  
9009-D4201-U 9009-D4202-U

\*03\* H1 H181 H401 H402 H403 H404 H481 H482 H483 H484 H600 H602 H607 H608  
H609 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 K0 L640 L699 L7 L722 M210  
M211 M212 M213 M214 M231 M232 M233 M273 M280 M281 M282 M283 M311  
M312 M313 M314 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M342 M362 M383  
M391 M392 M393 M416 M620 M650 M782 M903 M904 Q332 R023 9009-D4201-U  
9009-D4202-U

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* D013 D014 D021 D023 E310 G001 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016  
G017 G018 G019 G020 G021 G040 H1 H102 H141 H211 H401 H481 H541 H542  
H543 H600 H602 H608 H609 H641 H642 H643 J011 J111 J211 J5 J521 J561  
J581 K431 K499 L9 L941 M1 M122 M123 M124 M129 M131 M141 M143 M210  
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226  
M231 M232 M233 M240 M262 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312  
M313 M314 M315 M316 M320 M321 M331 M332 M333 M342 M373 M391 M412  
M511 M520 M531 M532 M533 M540 M630 M782 M903 M904 Q332 R023 W003  
W030 W031 W032 W321 W336 9009-D4201-U 9009-D4202-U 05168

Ring Index Numbers: 05168

Generic Compound Numbers: 9009-D4201-U; 9009-D4202-U



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-16171

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 D 11/00  
C 09 B 5/14

識別記号

P S Z

庁内整理番号

7038-4 J  
7537-4 H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 水性インク

⑯ 特 願 昭63-165855

⑰ 出 願 昭63(1988)7月5日

⑱ 発 明 者 永 井 希 世 文 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 村 上 格 二 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

明 細 書

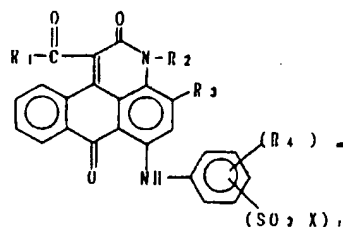
1. 発明の名称

水性インク

2. 特許請求の範囲

下記一般式(A)で示される水溶性染料を少なくとも一種含有し、該染料のカウンターイオンXとして、一般式(B)で示される第4級アンモニウムまたは第4級ホスホニウムを含有することを特徴とする水性インク

一般式(A)



ただし、

R<sub>1</sub>: アルキル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基

R<sub>2</sub>: 水素、アルキル基、

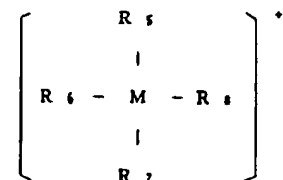
R<sub>3</sub>: スルホン酸基、アルキル基、置換されてもよいアリールオキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン

R<sub>4</sub>: アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン

l: 0又は1

m: 0~3

一般式(B)



ただし、

M: 窒素又はリン

R<sub>5</sub>~R<sub>8</sub>: 炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基及び、ハロゲン化アルキル基

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はインクジェット記録用に適した水性

インクに関するもので、記録計、ペンプロッター、筆記用具等の水性インクとしても利用できるものである。

〔従来の技術〕

従来、マゼンタ及び赤色水性インクに関する発明は数多くなされている。例えば、キサンテン系染料を用いた特公昭57-35728、特公昭57-35729等、モノアゾ系染料を用いた特開昭58-101171、特開昭58-174457等、アゾチアゾール系染料を用いた特開昭58-178275等、アントラビリドン系染料を用いた特開昭57-197191、特開昭59-74173等が開示されている。

しかし、鮮明な色調を有し、かつ耐水性及び耐光性が優れ、保存安定性に優れたマゼンタ及び赤色水性インクとしては満足したものが得られないのが現状である。特にインクジェット用水性インクとして用いる場合、噴射方向変化、目詰りといった点で問題がおき、溶媒となる多価アルコール等への溶解度が充分でないと使用することができない。さらに熱エネルギーを利

用して、気泡によりインクを吐出するタイプのオンデマンド型インクジェットプリンターに用いる場合には、染料の溶解安定性を得ることは、その信頼性を保つためにも重要である。

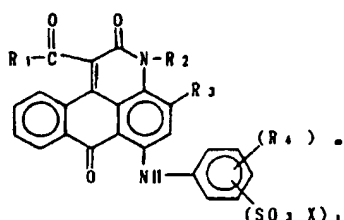
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、従来の欠点を解決したインクジェット記録用マゼンタ及び赤色水性インクを提供することを目的としたものであり、より詳細には、画像の鮮明性、耐水性、耐光性に優れ、特に噴射方向安定性に優れ、目詰りしにくいインクジェット記録用マゼンタ及び赤色水性インクを提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、下記一般式で示される水溶性染料を少なくとも一種含有し、該染料のカウンターイオンXとして、一般式(B)で示される第4級アンモニウムまたは第4級ホスホニウムを含有することを特徴とする水性インクに関する。

一般式(A)



ただし、

R<sub>1</sub>: アルキル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基

R<sub>2</sub>: 水素、アルキル基、

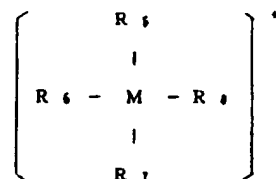
R<sub>3</sub>: スルホン酸基、アルキル基、置換されてもよいアリールオキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシアリル基、ハロゲン

R<sub>4</sub>: アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン

l: 0又は1

m: 0~3

一般式(B)



M: 窒素又はリン

R<sub>5</sub>~R<sub>8</sub>: 炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアリル基及び、ハロゲン化アルキル基

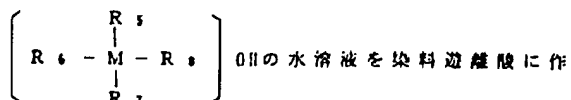
本発明は従来のマゼンタ染料の欠点を改善すべく鋭意検討した結果、一般式(A)の染料がカウンターイオンとして、一般式(B)で示される第4級アンモニウムまたは第4級ホスホニウムを含有することにより、溶解性が優れ、目詰りし難く、噴射方向安定性の優れたインクジェット用水性インクを得ることができた。

一般式(A)で示される骨格構造の染料がインクジェット用染料として適していることは、特開昭57-197191、特開昭59-7413等に記載されているが、本発明ではその耐光性、耐水性を損

なうことなく飛躍的に長期保存時の目詰り防止及び、熱変化を受けたときの染料の析出の防止が行えることを見出した。

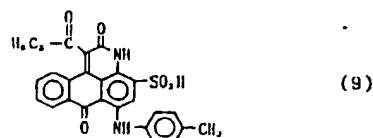
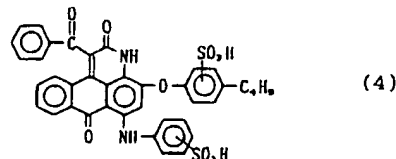
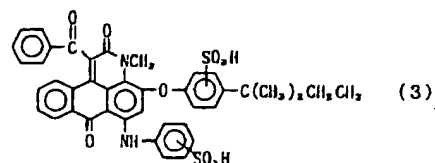
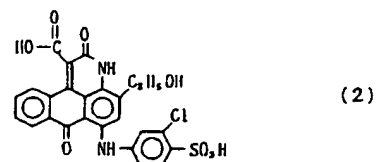
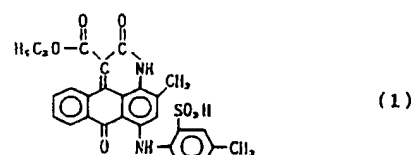
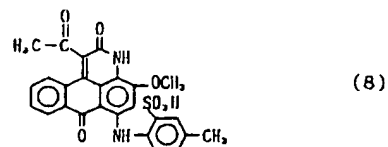
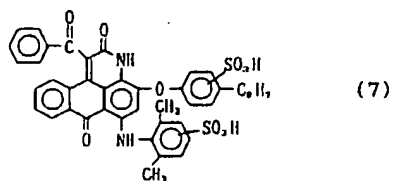
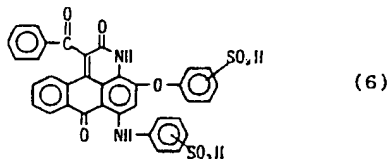
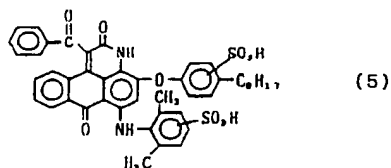
これはカウンターイオンを一般式(B)で示される第4級アンモニウム、または第4級ホスホニウムに変えることにより、多価アルコールへの溶解性が向上するためになされと考えられる。

一般式(A)の染料のカウンターイオンを一般式(B)で示された第4級アンモニウムまたは第4級ホスホニウムにするには、(B)の水酸化物



用させることにより容易に行える。またアセトン等の添加による再沈殿や溶媒蒸発により粉体にすることもできる。

本発明の一般式(A)の具体例を以下に示す。



上記染料は F P 1046856 や U S P 2644821 等に示された公知の方法により容易に合成され、遊離酸型で得ることが可能であるが、ナトリウム型で市販されている Acid Red 143 (具体例 A-5 の染料の Na 塩) 等より遊離酸の型にすることも可能である。

ただし完全に Na 型から遊離酸の型にすることは難しく、Na イオンが残る場合がある。また合成段階から一般式(B)の第4級アンモニウムまたは第4級ホスホニウムの水酸化物を使用すれば、遊離酸を得ることなく、本発明の水溶性インクを作製することも可能である。

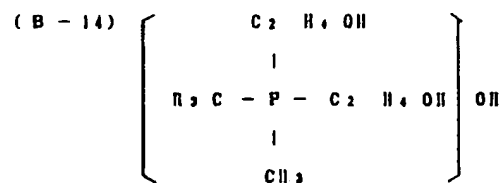
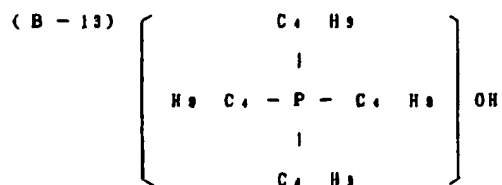
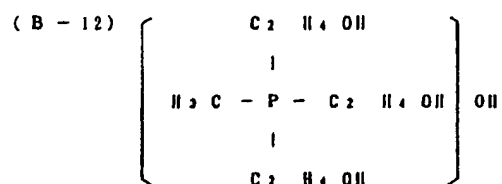
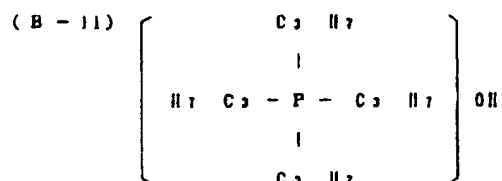
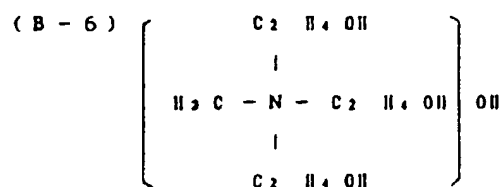
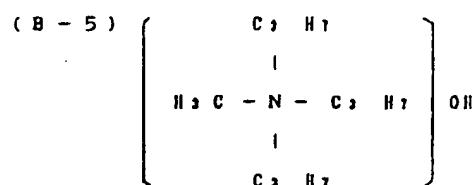
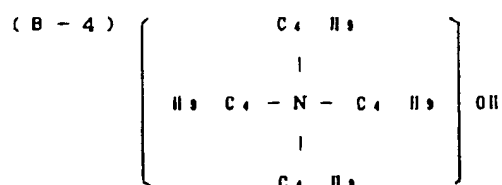
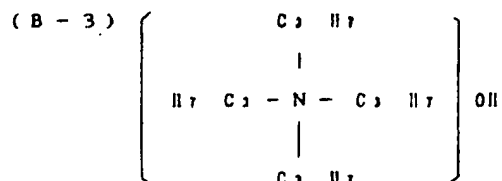
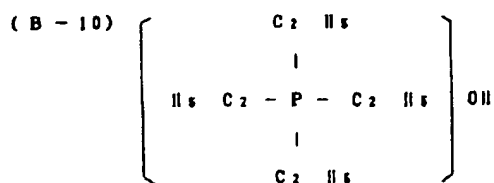
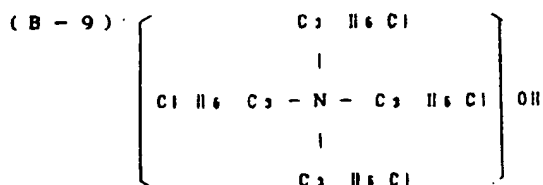
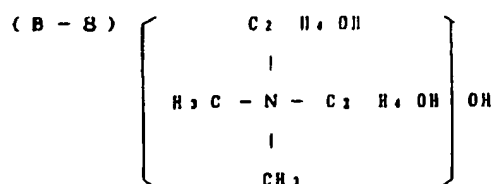
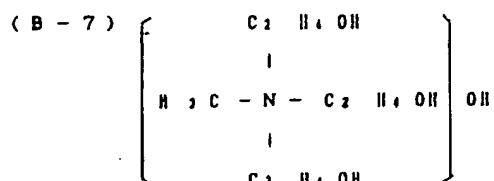
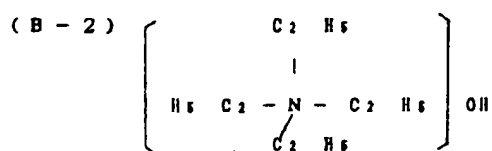
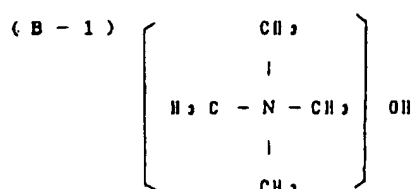
本発明において染料中のスルホン酸が全て(B)の第4級アンモニウムまたは第4級ホスホニウムである必要はなく、少なくとも30%以上、

より好ましくは50%以上が置換されていればよい。

他のカウンターイオンとしてはNa及びLi塩が好ましく、K及びNH<sub>4</sub>塩は好ましくない。

また多価金属であるCa<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>等の存在は染料の溶解性を低下するものであってこれらのイオンが含有されることは好ましくない。

以下に一般式(B)の第4級アンモニウム及び第4級ホスホニウムの水酸化物の具体例を示す。



本発明のインクは溶媒成分として水を使用するものであるが、インク物性を所望の値に調整するため、インクの乾燥を防止するため、染料の溶解性を向上するため等の目的で、下記の水溶性有機溶媒と水とを混合して使用することも出る。

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、その他N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルホルムアミド、トリエタノールア

ミン等である。

これらの中で特に好ましいのはジエチレングリコール、ポリエチレングリコール 200~600、トリエチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドンであり、これらを用いることにより染料の高い溶解性と水分蒸発防止による目詰り防止の効果をを得ることができる。

インク中の上記水溶性有機溶媒の含有量はインク全重量に対して5~80%の範囲で使用できるが、粘性、乾燥性等から15~80%の範囲で用いることが好ましい。

本発明のインクには上記染料、溶剤の他に従来より知られている添加剤を加えることができる。

例えば防腐防霉剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。

PH調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさずにインクのPHを制御できるものであれば、任意の物質を使用することができる。

その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、ならびに炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などがあげられる。

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがある。

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、

ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。

その他目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などを添加することができる。

以下に本発明の実施例及び比較例を示す。％はすべて重量％である。

#### 実施例 1

下記処方により、組成物を約50℃で攪拌溶解し、孔径0.22 $\mu$ mのテフロンフィルターで濾過したインクを作製した。

具体例(A-1)の染料	2.0%
ジエチレングリコール	10.0%
グリセリン	5.0%
ジエチレングリコール	
モノブチルエーテル	5.0%
具体例(B-1)の25%水溶液	2.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2%

イオン交換水	残量	実施例 4	
下記の組成からなる材料を用いる以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 ～ 5 及び比較例 1 ～ 3 のインクを作製した。		具体例 (A-7) の染料	2.5%
実施例 2		テトラエチレングリコール	20.0%
具体例 (A-2) の染料	2.5%	ジエチレングリコール	
ポリエチレングリコール 200	10.0%	モノブチルエーテル	5.0%
N-メチル-2-ピロリドン	10.0%	具体例 (B-10) の 25% 水溶液	2.0%
具体例 (B-2) の 25% 水溶液	2.0%	2-ビリジンチオール-1-	
2,4-ジメチル-6-		オキサイドナトリウム	0.3%
アセトキシ- $\eta$ - ジオキサン	0.2 %	イオン交換水	残量
イオン交換水	残量	実施例 5	
実施例 3		具体例 (A-9) の染料	2.0%
具体例 (A-4) の染料	3.0%	エチレングリコール	12.0%
トリエチレングリコール	15.0%	グリセリン	5.0%
1,3-ジメチルイミダゾリジノン	10.0%	具体例 (B-12) の 25% 水溶液	2.0%
具体例 (B-7) の 25% 水溶液	2.5%	2,4-ジメチル-6-	
2,4-ジメチル-6-		アセトキシ- $\eta$ - ジオキサン	0.2%
アセトキシ- $\eta$ - ジオキサン	0.2%	イオン交換水	残量
イオン交換水	残量	比較例 1	
グリセリン	5.0%	具体例 (A-1) の染料	2.0%
ジエチレングリコール		ジエチレングリコール	10.0%
モノブチルエーテル	5.0%	アセトキシ- $\eta$ - ジオキサン	0.2%
水酸化カリウム	0.3%	イオン交換水	残量
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2%	比較例 4	
イオン交換水	残量	C. I. ダイレクトレッド 227	2.0%
比較例 2		テトラエチレングリコール	20.0%
C. I. アシッドレッド 92	2.0%	ジエチレングリコール	
ポリエチレングリコール 200	10.0%	モノブチルエーテル	5.0%
N-メチル-2-ピロリドン	10.0%	水酸化ナトリウム	0.1%
水酸化ナトリウム	0.2%	2-ビリジンチオール-1-	
2,4-ジメチル-6-		オキサイドナトリウム	0.3%
アセトキシ- $\eta$ - ジオキサン	0.2%	イオン交換水	残量
イオン交換水	残量	比較例 5	
比較例 3		C. I. アシッドレッド 254	2.5%
C. I. ダイレクトレッド 81	3.0%	グリセリン	5.0%
トリエチレングリコール	15.0%	ジエチレングリコール	10.0%
1,3-ジメチルイミダゾリジノン	10.0%	ジエチレングリコール	
具体例 (B-7) の 25% 水溶液	0.2%	モノブチルエーテル	5.0%
2,4-ジメチル-6-		具体例 (B-12) の 25% 水溶液	0.1%
		デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2%
		イオン交換水	残量